

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-59782

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月7日

H 01 M 12/06

B-6728-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電池

⑯ 特 願 昭62-215647

⑰ 出 願 昭62(1987)8月28日

⑱ 発 明 者	岡 崎 良 二	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	伊 藤 善 一 郎	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 発 明 者	高 田 寛 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉑ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉒ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

電池

2、特許請求の範囲

- (1) 酸素を活性物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器を備え、該ガス拡散電極の空気取り入れ側と該電池容器の内面との間に、ポリメチルペンテンを主成分とする薄膜と該薄膜を支持する一層又は二層以上の微多孔膜とから形成された複合膜を介在させたことを特徴とする電池。
- (2) 前記複合膜の微多孔膜側が、空気取り入れ孔を有する前記電池容器の内面に当接され、該複合膜のポリメチルペンテンを主成分とする薄膜側に、直接、ガス拡散電極が接していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電池。
- (3) 前記複合膜と前記電池容器との間に不織布等の空気拡散多孔体を介在させたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の電池。
- (4) 前記複合膜と前記ガス拡散電極との間にポリ

テトラフルオロエチレン(PTFE)等の多孔性フィルムよりなる酸素極を支持する多孔膜を介在させたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の電池。

- (5) 前記複合膜と前記電池容器との間に不織布等の空気拡散多孔体を介在させ、かつ前記複合膜と前記ガス拡散電極との間にポリテトラフルオロエチレン等の多孔性フィルムよりなる酸素極を支持する多孔膜を介在させたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の電池。
- (6) 前記微多孔膜がポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリスホン等を主成分とする耐アルカリ性微多孔膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の電池。
- (7) 前記微多孔膜をポリプロピレン等を主成分とする耐アルカリ性不織布と一体化した複合膜としたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、酸素を活物質に用いるガス拡散電極と、アルカリ水溶液等の電解液と、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムなどの金属、もしくはアルコール、ヒドラジン、水素等の負極活物質とを備えた電池に関するものである。

従来の技術

ガス拡散電極を備え、酸素を活物質とする電池としては、空気電池、燃料電池等がある。特にアルカリ水溶液、中性塩水溶液を電解質として使用する電池においては、ガス拡散電極（酸素極）より内部の蒸気圧に応じて水蒸気の出入りがあり、電池内電解液の濃度変化、体積変化が起こり、これが電池諸特性に影響を与えていた。ボタン型空気電池を例にとり、第2図を用いてその状況を説明する。1は酸素極（空気極）、2はガス拡散性はあるが、液体は阻止するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）よりなる酸素極を支持する多孔膜である。3は外部からの空気取り入れ孔、4は空気の拡散とを行なう多孔体、5、6はセパレー

タ、7は水酸化カリウム水溶液と亜化亜鉛粉末との混合体から成る負極である。一般にアルカリ電解液は水酸化カリウム水溶液を使用し、その濃度は30～35%である。このため、相対湿度が47～59%より高いと外部の湿気を取り込み電解液濃度の低下と体積膨張とが起り、放電性能の低下、電解液の漏液を生じていた。一方、相対湿度が前記以下の場合には電解液の蒸発が起こり、内部抵抗の増大や放電性能の低下をもたらししていた。従って、環境雰囲気によって著しい影響を受け易いため長期間保存後の特性に問題があり、空気電池や燃料電池はある特定の分野用に設計されるにとどまり、汎用化を図る上で大きな課題を有していた。なお、図中8は負極容器、9は絶縁ガスケット、10は正極容器である。

これらの課題を改善するため、従来より種々の対策が検討されてきた。例えば、空気孔周辺の一部に電解液と反応する物質を挿入し、電池外部への電解液漏出を防止する。あるいは紙または高分子材料より成る不織布等の電解液吸収材を設けて、

電解液が電池外部に漏出することを防止する。さらには空気孔を極端に小さくして酸素の供給量を制限してまでも、水蒸気や炭酸ガスの電池内部への侵入を防止する等の提案がなされているが、何れの方法も漏液防止や放電性能、特に長期間放電での性能に大きな問題を残している。これらの主要原因は空気中の水蒸気の電池内への侵入による電解液の希釈と体積膨張、及び炭酸ガスの侵入による炭酸塩の生成による放電反応の阻害と空気流通経路の閉塞によるもので、外気が低湿の場合には逆に電解液中の水分への逸散が性能低下の原因となる。この原因をとり除くため、近年では、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、選択的に酸素を優先して透過する膜を介して空気を酸素極に供給する方法、例えばポリシロキサン系の無孔性の均一な薄膜や金属酸化物、或いは金属原子を含有する有機化合物の薄膜と適宜な多孔性膜と一体化させた膜を用いる方法が提案されている。然しながら、現在までのところ、充分に有効な酸素ガス選択透過性が得られないことや、電解液等におか

れ易いことなどから、満足な放電性能が得られず、長期の使用や貯蔵に耐えないので、実用化に至っていない。

発明が解決しようとする問題点

本発明は上記の電池の貯蔵性、長期使用における性能を改善するとともに軽負荷から重負荷に至る放電条件で満足な放電性能を得るために、大気中の酸素ガスを選択的に充分な速度で電池内にとり入れ、大気中の水蒸気及び炭酸ガスの電池内への侵入を長期にわたり防止する有効な手段を提供するものである。

問題点を解決するための手段

本発明は酸素を活物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器を備えた電池のガス拡散電極の空気取り入れ側と電池容器の内面との間に、ポリメチルペンテンを主成分とする薄膜と、この薄膜を支持する微多孔膜から形成される酸素選択透過性複合膜を介在させるものである。

上記のポリメチルペンテンを主成分とする薄膜

は無孔性の均質な薄膜で、酸素の選択透過性を有し、充分な酸素透過速度と炭酸ガス、水蒸気の透過阻止能を得るには、通常、 $0.3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\sim 0.02\mu\text{m}$ の厚さが適している。この薄膜を支持する微多孔膜は気体が容易に透過し、なおかつ、その表面は上記の薄膜を均一に無孔状態で支持するに適した平滑性と孔径を備えた微多孔膜が好ましく、該微多孔膜表面の平均孔径が $3\sim 0.01\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、本発明は、特にアルカリ水溶液を用いる電池にも適用できることに重要な配慮を以って成されたもので、耐アルカリ性と選択性酸素透過能のすぐれた薄膜としてポリメチルペンテン系の均質薄膜の特性に着目し、さらに、この薄膜を支持する微多孔膜には耐アルカリ性にすぐれたポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリスルホン等を選び検討を深めて完成した。尚、微多孔膜は単層であっても良いが、取り扱いや製造時、或いは使用時の強度を確保するために、必要に応じて耐アルカリ性不織布

特性以外に耐電解液性ことに耐アルカリ性と水蒸気及び炭酸ガスの透過阻止能がすぐれている事が重要な要件であるが、従来、これらの特性は未知な点が多く、電池への適用を検討された例は少なく、例えば、特開昭69-75682号で開示されているように上記のポリシロキサン系の膜の適用が提案されているが、耐アルカリ性がなく実用に耐えない。本発明は、種々の酸素透過膜を電池用として鋭意検討の結果、ポリメチルペンテンを主成分とする薄膜が電池用としての上述の諸特性を総合的に満し、これを適用した電池の性能が極めてすぐれていることを見出し完成したものである。

本発明で用いる複合膜の製法は種々あるが、典型的には、特開昭64-146277号などに開示されているようにポリメチルペンテンをシクロヘキセン、シクロヘキサン、デカリン、トリクレン等の溶解度の大きい溶媒に溶解した溶液をガラス板などの平面にうすく塗布して乾燥し、薄膜をガラス面から分離し、多孔質膜上に重ね合わせる方

をさらに一体化した二層以上の構成としてもよい。

本発明で適用するポリメチルペンテンはポリ(4-メチルペンテン-1)、ポリ(3-メチルペンテン-1)、ポリ(2-メチルペンテン-1)の単独重合体およびこれらの単量体を主体としこれと共重合可能な1種以上の他の単量体との共重合体であるが、膜形成性の良いポリ(4-メチルペンテン-1)、或いはその共重合体が好ましい。

上記のポリメチルペンテンの薄膜を微多孔膜で支持した複合膜は、特開昭54-56985号などに開示されているようなポリジメチルシロキサン、オルガノポリシロキサン共重合体、ポリビニルトリオルガノシランなどのポリシロキサン誘導体、及び α -オレフィン二酸化硫黄共重合体などとともに、高炉送風用、燃焼補助用、石油蛋白プロセス用、廃液処理曝気用、医療における呼吸用などの用途で実用化が検討されているが、主として酸素富化を目的とし、酸素と窒素の分離係数や酸素透過速度のみを評価の対象としている。これらの膜を電池用として適用するためには、上記の

法や、上記の溶液を水面上に滴下し、水面上に延展させて形成された薄膜を水面下の支持体としての微多孔膜上にのせてのち乾燥する水上延展法、さらには、支持体である前記微多孔膜上に上記の溶液を直接塗布して乾燥する方法などに分類され、何れの方法を採っても良いが、ピンホールのない薄膜が形成され、微多孔膜中にポリメチルペンテンが浸透して孔が閉塞されないことが必要である。

作用

上述の複合膜は後述の実施例における電池試験の結果からも明らかなように、実用的な電池に要求される強負荷放電性能が充分なことから、電池用としての酸素透過速度は満足すべき状態で、なおかつ、多湿や高湿の雰囲気でも長時間放電した場合の性能も極めて優れていることから、水蒸気や炭酸ガスを大気から遮断する効果、耐アルカリ性がよく耐久性を確保できる効果が実証されており、本発明の作用を理解するに十分である。

実施例

本発明の効果を各種の選択性酸素透過複合膜を

使用した電池、及び使用しない電池を試作評価して検討した。先づ、評価に用いた電池のうち、複合膜を用いない比較例の場合は第2図と全く同一に構成した。複合膜を用いた実施例及び比較例も第2図とほぼ同様であり、第1図Aに示すようにPTFEの多孔膜2と酸素の拡散を行う多孔体4との間に複合膜1が介在し、複合膜のポリメチルペンテンを主成分とする薄膜の側が第1図Bの拡大断面図で明らかな如く、空気極1の側に対向するよう配設した点が第2図と異なるのみである。

供試した選択性酸素透過複合膜はポリメチルペンテン(4-メチルペンテン-1を重合したもの;三井石油化学工業(株)製TRX®)をシクロヘキセンに溶解したポリマー溶液を水面上に滴下して得られた極薄膜を水中で多孔質の支持膜にのせて後、乾燥して作成した。ポリメチルペンテンの薄膜層の厚さはポリマー溶液と、これを滴下する水の温度を変えることにより調節した。また、比較例として供試したポリジメチルシロキサン薄膜と多孔質の支持膜との複合膜も水面上で薄膜形成し、

支持体膜を一体化する方法で作成した。支持体膜は何れも微多孔膜(孔径、約0.1~0.05 μ m, 厚さ、約30 μ m)の単層、又はこれと不織布(厚さ、約150 μ m)を一体化した複合層を用い、微多孔膜側に薄膜層を形成させた。

試作した電池の形状は直径11.6mm, 総高5.4mmであり、比較的重負荷(620 Ω)で20℃、常湿(R.T. 80%)で連続放電により電池内への空気中の酸素の取り込み速度の充足性を評価し、比較的軽負荷(15K Ω)で20℃、多湿(R.H. 90%)、及び低湿(R.H. 20%)での長期間連続放電により、長期の放電期間中の、雰囲気中の水分の取り込みや電池内の水分の逸散、及び炭酸ガスの取り込みなどの電池性能への影響度を評価した。

試作した電池の内訳は第1表に示す通りである。

(以下 余 白)

第1表：試作電池の内訳

電池記号	複合膜の構成		支持体		ガス選択透過層(均一性薄膜)	
	第1層の膜 (微多孔膜)	第2層	材	質	膜厚(μ)	
実施例 1	ポリプロピレン	ポリプロピレン不織布	ポリメチルペンテン		0.05	
2	ポリエチレン				0.06	
3	ポリテトラフル オロエチレン				0.05	
4	ポリスルフォン				0.04	
5	ポリプロピレン				0.02	
6					0.3	

実施例7	ポリカーボネイト	ポリプロピレン不織布	ポリメチルペンテン	0.3
8	ポリエステル			0.3
9	ポリプロピレン			0.3
比較例1	ポリプロピレン	ポリプロピレン不織布	ポリジメチルシロキサン	0.3
2				0.3
3	なし(第1図の構成)			

第2表に試作電池の性能試験結果を示す。

(以下余白)

第2表：試作電池の性能試験結果

実施例7	196	1.24	4340	+17	4310	-15
, 8	196	1.25	4090	+18	4390	-13
, 9	199	1.25	4710	+5	4690	-4
比較例1	170	1.19	2890	+45	3310	-53
, 2	153	1.17	3350	+35	2930	-48
, 3	203	1.27	1160	+130	1760	-153

試験 電池 記号	常湿・重負荷試験		高湿・重負荷試験		低湿・軽負荷試験	
	放電接続 時間(h)	平均作動 電圧(V)	放電接続 時間(h)	重量変化 (%)	放電接続 時間(h)	重量変化 (%)
実施例1	205	1.27	4650	+7	4740	-4
, 2	203	1.27	4670	+5	4710	-4
, 3	205	1.27	4660	+5	4730	-5
, 4	203	1.27	4630	+6	4710	-6
, 5	205	1.27	4680	+10	4650	-12
, 6	199	1.25	4730	+3	4740	-2

第2表に於いて、放電終止電圧は何れも1.0Vであり、重量変化は放電試験前後の電池重量の増減を示しており、主として放電中の水分の取り込み、或いは逸散の多少を示唆する数値である。

実施例の1～5はピンホールがない均一性薄膜が得られる範囲の膜厚のうち、比較的薄い均一性の薄膜を形成したもので、実施例の8、9は均一性の薄膜を若干、厚く形成しており、前者は酸素の透過速度を大きくすることを第1義に考え、後者は水蒸気や炭酸ガスの透過を阻止することを第1義に考えて電池構成をしている。これらの場合、複合膜の支持体、均一性薄膜ともに耐アルカリ性の材料で構成されている。これらの電池の特性を複合膜を用いてない比較例3と対比すると最も端的に本発明の効果が説明できる。先づ、20℃、常湿での重負荷試験では放電期間が短く、水分の放出や取り込みの影響や炭酸ガスの影響が小さいので、電池の性能は酸素の供給速度が充分であれば、水分や炭酸ガスの透過防止はあまり考慮する必要がない。従って、このような条件では比較例

3でもすぐれた特性が得られる。然し、放電期間が長く、しかも外気が高湿、或いは低湿の場合には酸素の供給速度よりも、水分や炭酸ガス、特に水分の透過防止がすぐれた性能を得るために重要となり、水分や炭酸ガスの透過防止機構を持たない比較例3の電池は水分の枯渇、或いは逆に水分の過剰取り入れによる漏液及び漏液による空気孔の閉塞などにより、放電の途上で電圧が低下し、重負荷試験で得られた放電容量の一部分に相当する容量が得られるにすぎない。又、放電途中での漏液は実用面で致命的な問題であることは言うまでもない。これに対し、前述の実施例のうち、1~5は比較例3の重負荷特性と同等の放電性能が得られており、複合膜を酸素が透過する速度が放電反応で酸素が消費される速度に充分に追従していることを示している。実施例6、9の場合は若干、放電電圧、接続時間とも劣っているが殆んど遜色のない良好な性能を示し、ほぼ、酸素の供給が満足な状態で行われている。一方、軽負荷放電の場合、実施例は比較例3に対し、極めて優れ

薄膜と微多孔膜との複合膜を用いた試作電池は重負荷特性、軽負荷特性にすぐれ、外部雰囲気の変化への対応性も良好であり、特にポリメチルペンテンの均一性薄膜の厚さを $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ とし耐アルカリ性の多孔質膜を支持体を用いた場合にすぐれた電池を提供できることが結論できる。

又、上記の実施例ではポリメチルペンテンの薄膜を微多孔性の支持膜あるいは微多孔膜と不織布を一体化した支持膜の片面につけた複合膜を用いた場合について説明したが、本発明は薄膜を支持膜の両面に形成させた複合膜の場合でも、ポリメチルペンテンの膜厚が総計で $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であれば上記に同様に電池特性が優れている。さらに実施例に示したポリメチルペンテンを支持する微多孔膜は他の耐アルカリ性を有する微多孔膜（例えばナイロン製微多孔膜）でも同様の効果が得られる。また実施例では支持体が微多孔膜とポリプロピレン製の不織布と一体化した複合層とした場合を説明したが該不織布がポリエチレン、ナイロン等の他の耐アルカリ性のあるものであれば

た性能を示し、これらは重負荷試験の放電容量とほぼ等しい容量が得られ、中でも、均一性薄膜層が比較的厚い、実施例6、9がよりすぐれている。これらの傾向は試験雰囲気が多湿の場合、低湿の場合とも同様である。

このことは、実施例の場合、複合膜の水分や炭酸ガスの透過阻止効果が十分に発揮されていることを示している。又、実施例7、8は微多孔膜に耐アルカリ性に弱い材質を用いているため、放電期間中に序々に電解液に犯されて酸素の透過性が劣化するので、重負荷特性、軽負荷特性とも実施例1~5、6、9より性能は若干劣るが、比較例3と対比すると軽負荷特性ははるかにすぐれている。又、比較例1、2は均一性薄膜の耐アルカリ性が劣るため放電の途上で均一膜が破壊され水分や炭酸ガスの透過阻止機能がなくなり、特に軽負荷の劣化が著しい。又、強負荷特性も他と比較して大きく劣ることから酸素の透過速度も不十分であると判断される。

以上を総合して、ポリメチルペンテンの均一性

同様の効果が得られる。

尚、本発明の複合膜を上記実施例では電池容器との間に空気拡散用の多孔体を介して設置したが、本発明の複合膜は微多孔膜、場合によってはさらに不織布を一体化した支持体より構成されており、該空気拡散用の多孔体を除いても電池特性の差違はない。ただし、複合膜の強度が十分でなく空気取り入れ孔側に変形するような場合には多孔体を設置することにより複合膜が安定形状を保つ。さらに上記実施例では本発明の複合膜を酸素極との間に酸素極を支持する多孔膜を介して設置したが、酸素極の強度が十分であれば該多孔膜は不用であり、除去しても電池特性は変らない。また、塩化アンモニウム、塩化亜鉛などの中性塩の水溶液を電解液に用いた空気乾電池に対しても、実施例で説明したアルカリ性の電解液を用いた電池と同様の効果があることも確認しており、実施例と同様の理由で、本発明の作用を説明できる。

発明の効果

以上の説明で明らかなように、本発明は酸素ガ

ス拡散電極を有し、中性もしくはアルカリ性の水溶液を電解液とする電池の重負荷から軽負荷にわたるすぐれた実用性能と、耐漏液性、長期貯蔵性を具備させる手段として極めて有効である。

4、図面の簡単な説明

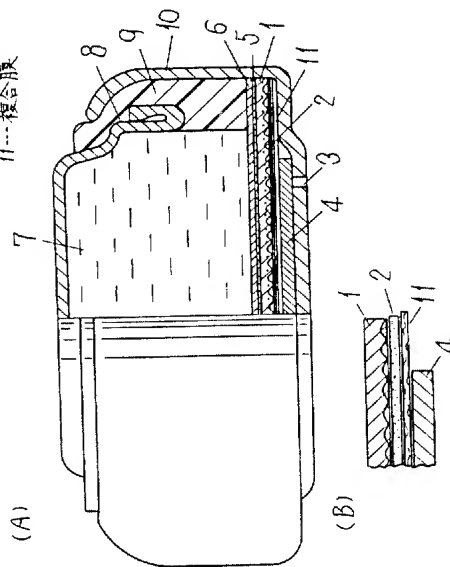
第1図A、Bは本発明の実施例及び比較例の検討に用いたボタン型空気電池の半断面図ならびに複合膜の拡大断面図、第2図は複合膜を備えない従来のボタン型空気亜鉛電池の半断面図である。

1……酸素極（空気極）、2……撥水膜、3……空気取り入れ孔、4……多孔膜、5、6……セパレータ、7……負極、8……負極容器、9……絶縁ガスケット、10……正極容器、11……複合膜。

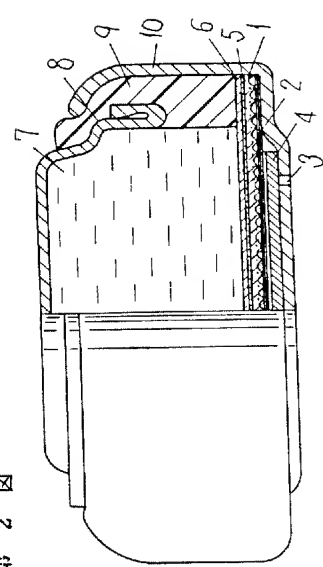
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

1……酸素極（空気極）
2……撥水膜
3……空気取り入れ孔
4……多孔膜
5,6……セパレータ
7……負極
8……負極容器
9……絶縁ガスケット
10……正極容器
11……複合膜

第1図



第2図



PAT-NO: JP401059782A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01059782 A
TITLE: BATTERY
PUBN-DATE: March 7, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKAZAKI, RYOJI	
ITO, ZENICHIRO	
TAKADA, KANJI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP62215647
APPL-DATE: August 28, 1987

INT-CL (IPC): H01M012/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase both the high rate performance and the low rate performance of a battery by placing a composite film consisting of a thin film mainly comprising polymethylpentene and a microporous film which supports this thin film between the air intake side of an oxygen gas diffusion electrode and the the inside of a battery container.

CONSTITUTION: A battery has a gas diffusion electrode 1 for using

oxygen as an active material and an air intake hole 3. An oxygen selectively permeable composite film 11 consisting of a thin film mainly comprising polymethylpentene and a microporous film which supports this thin film is placed between the air intake side of the oxygen gas diffusion electrode 1 and the inside of a battery container. The thin film is a uniform nonporous film and has the selective permeability of oxygen. The composite film 11 is placed between a porous film 2 made of PTFE and a porous body 4 which diffuse oxygen, and the thin film comprising polymethylpentene of the composite film 11 is faced to the electrode 1.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio